

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 6 月 16 日 (16.06.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/054911 A1

- (51) 国際特許分類: **G02B 5/30**, C08F 8/04, C08J 5/18, B32B 7/02 // (C08L 45/00)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/015464
- (22) 国際出願日: 2003 年 12 月 3 日 (03.12.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): J S R 株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地五丁目6番10号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 廣野 達也 (HI-RONO, Tatsuya) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 関口 正之 (SEKIGUCHI, Masayuki) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 白井 重隆 (SHIRAI, Shigetaka); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門1丁目8番5号 平吉ビル3階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: WAVE PLATE

(54) 発明の名称: 波長板

(57) Abstract: A wave plate made of a material containing a cyclic olefin resin and composed of a combination of phase films imparting specific phase differences. The wave plate (phase plate) has the same polarization characteristic with respect to monochromatic colors of different wavelengths and can be used as a wave plate for optical information recording/reproduction.

(57) 要約: 環状オレフィン系樹脂を含む材料からなり、特定の位相差を与える位相差フィルムを複数枚組み合わせることにより得られる波長板。得られる波長板 (位相差板) は、波長の異なる単色光に対して同一の偏光特性有し、光学情報記録・再生装置用波長板として使用可能である。



WO 2005/054911 A1

明細書

波長板

5 技術分野

本発明は、光学情報記録・再生装置などに使用可能な、透過光に位相差を与える樹脂フィルム（本発明では「位相差フィルム」という。）を複数枚組み合わせた波長板であって、波長の異なる単色光に対して $1/4$ 波長板（円偏光板）としての機能を有する波長板に関する。また、本発明は、光学情報記録・再生装置などに使用可能な、複数枚の位相差フィルムを組み合わせた波長板であって、波長の異なる単色光に対して $1/2$ 波長板の機能を有する波長板に関する。

15 背景技術

レーザー光（単色光）を利用した光ディスク装置は、非接触、単位体積あたりの情報量の多さ、高速アクセス性あるいは低コストなどから近年大きく伸長している光学情報記録・再生装置であり、これらの特徴を生かし、各種の記録媒体が開発されている。例えば、あらかじめ記録された情報を音や画像あるいはコンピュータ用プログラムなどとして再生するコンパクトディスク（CD）、レーザーディスク（LD）、CD-ROM、DVD-ROMなど、レーザーによって情報を1回だけ書き込める情報を再生できるCD-RやDVD-R、情報の記録再生が繰り返しできる光磁気ディスク（MO）やDVD-RAM、DVD-RWなどが開発されている。

このような光学情報記録・再生装置での情報の記録および／
または再生を行うための光学系装置としては、レーザー光源から
光検出器にいたる光路の途中位置に偏光ビームスプリッター
(PBS) および $1/4$ 波長板 (QWP) が配置された光ピッ
5 クアップ装置が知られている。

ここで、 $1/4$ 波長板とは、波長 λ の直交する 2 つの偏光成分
の間に $\lambda/4$ の光路差 (したがって、 $\pi/2$ の位相差) を与
えるものである。

上記光ピックアップ装置においては、レーザー光源から直線
10 偏光 (S 波) が照射され、PBS を通り、 $1/4$ 波長板を通る
ことで直線偏光が円偏光となり、集光レンズにより光学記録媒
体に照射される。光学記録媒体から反射された戻り光は、再び
同じ経路をたどり、 $1/4$ 波長板を通ることで円偏光が 90 度
方位を変換されて直線偏光 (P 波) となり、PBS を通過し、
15 光検出器に導かれるように構成されている。

また、書き換え型光磁気ディスク装置として、レーザー光源
からの照射光が、偏光子、PBS を通り光磁気ディスクに照射
され、光磁気ディスクで反射された戻り光が、再び PBS を通
り、光検出器にいたる光路の途中位置に $1/2$ 波長板が配置さ
20 れたものも知られている。

ここで、 $1/2$ 波長板とは、特定波長の直交する 2 つの偏光
成分の間に $\lambda/2$ の光路差 (したがって、 π の位相差) を与
えるものである。

このような波長板としては、複屈折性を備える雲母、石英、
25 水晶、方解石、 LiNbO_3 、 LiTaO_3 などの単結晶から
形成される波長板、ガラス基板などの下地基板に対して斜め方

向から無機材料を蒸着することにより得られる下地基板の表面に複屈折膜を有する波長板、複屈折性を有するLB (Langmuir-Blodgett) 膜を有する波長板など無機系のものが従来使用されている。

- 5 また、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール (PVA)、ポリビニルブチラール (PVB)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリプロピレン (PP)、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、アクリル樹脂などの透明樹脂フィルムに延伸などの加工を施して得られる位相差フィルムを、平坦性、定形性維持のためガラス基板に接着したり、
10 2枚のガラス基板で挟持した波長板も使用されている。

- ところで、最近、高密度の情報記録媒体としてDVDが急速に普及しつつあり、一方、既に市場にはCD、CD-ROM、CD-Rといった再生専用光ディスクが広く普及していること
15 から、これら多種の光ディスクに対する記録および再生機能が強く要求されており、また、装置の応用分野の拡大に伴い光ディスク装置の小型化、低価格化が求められていることから、複数の読み書き用のレーザーに対応するための広帯域波長板 (位相差板) の使用が提案されている (特開2001-10170
20 0号公報、特開2001-208913号公報)。

しかしながら、これらの波長板は、 $1/4$ 波長板としての機能については実用に適するレベルではあるが、 $1/2$ 波長板としての機能は不十分であり実用に適さないという問題がある。

- 本発明は、上記従来技術の課題を背景になされたもので、波
25 長の異なる単色光に対して $1/4$ 波長板としての機能を有する波長板、および $1/2$ 波長板としての機能を有する波長板を提

供するものである。

発明の開示

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、下
5 記式（１）により定義された波長 λ （nm）の光に対して（１
＋X） λ の位相差を与える位相差フィルム（A）を必須として
使用し、これに（１／４＋Y／２） λ の位相差を与える位相差
フィルム（B）もしくは（１／２＋Z） λ の位相差を与える位
相差フィルム（C）をそれらの光軸（進相軸もしくは遅相軸）
10 が位相差フィルム（A）の光軸と交差するように積層すること
により〔X、YおよびZはそれぞれ独立に０または１以上の整
数である〕、波長の異なる単色光に対して、１／４波長板もし
くは１／２波長板として有効であることを見出し本発明の完成
に至った。

$$15 \quad [(\lambda_s + \lambda_L) / 2] - 200 \leq \lambda \leq [(\lambda_s + \lambda_L) / 2] + 200 \quad \dots\dots \text{式（１）}$$

λ_s ：最も短波長側の単色光の波長（nm）

λ_L ：最も長波長側の単色光の波長（nm）

また、位相差フィルムとして、環状オレフィン系樹脂を含む
20 材料から得られる透明樹脂フィルムを使用することで、耐熱性
や位相差の安定性等に特に優れた波長板（位相差板）を得られ
ることを見出し本発明の完成に至った。

発明を実施するための最良の形態

25 本発明について、以下に詳細に説明する。

本発明において、波長板に使用する位相差フィルムは、特に

限定されるものではなく、上記公知のものが使用できる。しかしながら、環状オレフィン系樹脂を含む材料からなる透明樹脂フィルムを延伸して得られる位相差フィルムを用いることが、得られる波長板が、耐熱性や位相差の安定性の面で特に優れたものとなるので好ましい。

ここで、環状オレフィン系樹脂としては、次のような（共）重合体が挙げられる。

①下記一般式（１）で表される特定単量体の開環重合体。

②下記一般式（１）で表される特定単量体と共重合性単量体との開環共重合体。

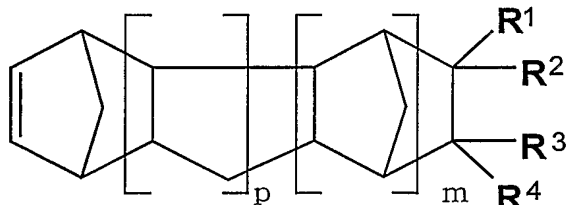
③上記①または②の開環（共）重合体の水素添加（共）重合体。

④上記①または②の開環（共）重合体をフリーデルクラフト反応により環化したのち、水素添加した（共）重合体。

⑤下記一般式（１）で表される特定単量体と不飽和二重結合含有化合物との飽和共重合体。

⑥下記一般式（１）で表される特定単量体、ビニル系環状炭化水素系単量体およびシクロペンタジエン系単量体から選ばれる１種以上の単量体の付加型（共）重合体およびその水素添加（共）重合体。

一般式（１）



〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭

素数 1 ～ 30 の炭化水素基、またはその他の 1 価の有機基であり、それぞれ同一または異なっているもよい。R¹とR²またはR³とR⁴は、一体化して 2 価の炭化水素基を形成しても良く、R¹またはR²とR³またはR⁴とは互いに結合して、単環または多環構造を形成してもよい。m は 0 または正の整数であり、p は 0 または正の整数である。]

<特定単量体>

上記特定単量体の具体例としては、次のような化合物が挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

- 10 ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- 5-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- 5-エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- 5-エチリデンビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- 5-フェニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- 15 5-メトキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- 5-エトキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- 5-フェノキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- 20 5-メチル-5-メトキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- 5-シアノビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- 5-フルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- 25 5-フルオロメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- 5-トリフルオロメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

エン、

5-ペンタフルオロエチルビスシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5, 5-ジフルオロビスシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5, 6-ジフルオロビスシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5, 5-ビス (トリフルオロメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5, 6-ビス (トリフルオロメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

10 5-メチル-5-トリフルオロメチルビスシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5, 5, 6-トリフルオロビスシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5, 5, 6-トリス (フルオロメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5, 5, 6, 6-テトラフルオロビスシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5, 5, 6, 6-テトラキス (トリフルオロメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

20 5, 5-ジフルオロ-6, 6-ビス (トリフルオロメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5, 6-ジフルオロ-5, 6-ビス (トリフルオロメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5, 5, 6-トリフルオロ-5-トリフルオロメチルビスシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-フルオロ-5-ペンタフルオロエチル-6, 6-ビス (ト

- リフルオロメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
5, 6-ジフルオロ-5-ヘプタフルオロ-iso-プロピル
-6-トリフルオロメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2
-エン、
- 5 5-クロロ-5, 6, 6-トリフルオロビシクロ [2. 2. 1]
ヘプト-2-エン、
5, 6-ジクロロ-5, 6-ビス(トリフルオロメチル) ビシ
クロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
5, 5, 6-トリフルオロ-6-トリフルオロメトキシビシク
10 ロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
5, 5, 6-トリフルオロ-6-ヘプタフルオロプロポキシビ
シクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] -8-デセン、
トリシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}] -3-ウンデセン、
15 テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] -3-ドデセン、
8-メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] -3
-ドデセン、
8-エチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] -3
-ドデセン、
20 8-エチリデンテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}]
-3-ドデセン、
8-フェニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] -
3-ドデセン、
8-メトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}.
25 1^{7, 10}] -3-ドデセン、
8-エトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}.

- 1^{7, 1⁰}] - 3 - ドデセン、
- 8 - n - プロポキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 1⁰}] - 3 - ドデセン、
- 8 - イソプロポキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 1⁰}] - 3 - ドデセン、
- 5 8 - n - ブトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 1⁰}] - 3 - ドデセン、
- 8 - フェノキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 1⁰}] - 3 - ドデセン、
- 10 8 - メチル - 8 - メトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 1⁰}] - 3 - ドデセン、
- 8 - メチル - 8 - エトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 1⁰}] - 3 - ドデセン、
- 8 - メチル - 8 - n - プロポキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 1⁰}] - 3 - ドデセン、
- 15 8 - メチル - 8 - イソプロポキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 1⁰}] - 3 - ドデセン、
- 8 - メチル - 8 - n - ブトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 1⁰}] - 3 - ドデセン、
- 20 8 - メチル - 8 - フェノキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 1⁰}] - 3 - ドデセン、
- 8 - フルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 1⁰}] - 3 - ドデセン、
- 8 - フルオロメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 1⁰}] - 3 - ドデセン、
- 25 8 - ジフルオロメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 1⁰}] - 3 - ドデセン、

- 7, 1⁰] - 3 - ドデセン、
- 8 - トリフルオロメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 1⁰}] - 3 - ドデセン、
- 8 - ペンタフルオロエチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 1⁰}] - 3 - ドデセン、
- 5 8, 8 - ジフルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 1⁰}] - 3 - ドデセン、
- 8, 9 - ジフルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 1⁰}] - 3 - ドデセン、
- 10 8, 8 - ビス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 1⁰}] - 3 - ドデセン、
- 8, 9 - ビス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 1⁰}] - 3 - ドデセン、
- 8 - メチル - 8 - トリフルオロメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 1⁰}] - 3 - ドデセン、
- 15 8, 8, 9 - トリフルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 1⁰}] - 3 - ドデセン、
- 8, 8, 9 - トリス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 1⁰}] - 3 - ドデセン、
- 20 8, 8, 9, 9 - テトラフルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 1⁰}] - 3 - ドデセン、
- 8, 8, 9, 9 - テトラキス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 1⁰}] - 3 - ドデセン、
- 8, 8 - ジフルオロ - 9, 9 - ビス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 1⁰}] - 3 - ドデセン、
- 25 8, 9 - ジフルオロ - 8, 9 - ビス (トリフルオロメチル) テ

トラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3 - ドデセン、
 8, 8, 9 - トリフルオロ - 9 - トリフルオロメチルテトラシ
 クロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3 - ドデセン、
 8, 8, 9 - トリフルオロ - 9 - トリフルオロメトキシテトラ
 5 シクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3 - ドデセン、
 8, 8, 9 - トリフルオロ - 9 - ペンタフルオロプロポキシテ
 トラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3 - ドデセン、
 8 - フルオロ - 8 - ペンタフルオロエチル - 9, 9 - ビス (ト
 リフルオロメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}]
 10 ¹⁰] - 3 - ドデセン、
 8, 9 - ジフルオロ - 8 - ヘプタフルオロ *isopropyl* -
 9 - トリフルオロメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}.
 1^{7, 10}] - 3 - ドデセン、
 8 - クロロ - 8, 9, 9 - トリフルオロテトラシクロ [4. 4.
 15 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3 - ドデセン、
 8, 9 - ジクロロ - 8, 9 - ビス (トリフルオロメチル) テト
 ラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3 - ドデセン、
 8 - (2, 2, 2 - トリフルオロエトキシカルボニル) テトラ
 シクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3 - ドデセン、
 20 8 - メチル - 8 - (2, 2, 2 - トリフルオロエトキシカルボ
 ニル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] - 3 - ド
 デセン、
 などを挙げる事ができる。

これらは、1 種単独で、または 2 種以上を併用することがで
 25 きる。

特定単量体のうち好ましいのは、上記一般式 (1) 中、R¹

および R^3 が水素原子または炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基、さらに好ましくは水素原子または炭素数 1 ～ 4 の炭化水素基、特に好ましくは水素原子または炭素数 1 ～ 2 の炭化水素基であり、 R^2 および R^4 が水素原子または一価の有機基であって、 R^2 および R^4 の少なくとも一つは水素原子および炭化水素基以外の極性を有する極性基を示であり、 m は 0 ～ 3 の整数、 p は 0 ～ 3 の整数であり、より好ましくは $m + p = 0 \sim 4$ 、さらに好ましくは 0 ～ 2、特に好ましくは $m = 1$ 、 $p = 0$ であるものである。

10 上記特定単量体の極性基としては、ハロゲン、カルボキシル基、水酸基、アルコキシカルボニル基、アリロキシカルボニル基、アミノ基、アミド基、シアノ基、アシル基、シリル基、アルコキシシリル基、アリロキシシリル基などが挙げられる。これらの中では、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリロキシカルボニル基が好ましく、特にアルコキシカルボニル基が好ましい。

また、これら極性基は、炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基、あるいは酸素原子、窒素原子、イオウ原子を含む連結基を介して結合していてもよい。

20 特定単量体のうち、特に、 R^2 および R^4 の少なくとも一つが式 $-(CH_2)_nCOOR$ で表される極性基である単量体は、得られる環状オレフィン系樹脂が高いガラス転移温度と低い吸湿性、各種材料との優れた密着性を有するものとなる点で好ましい。上記の特定の極性基にかかる式において、 R は、通常、炭素原子数 1 ～ 12、好ましくは 1 ～ 4、さらに好ましくは 1 ～ 2 の炭化水素基であり、アルキル基であることが特に好ましい。

また、 n は、通常、 $0 \sim 5$ であるが、 n の値が小さいものほど、得られる環状オレフィン系樹脂のガラス転移温度が高くなるので好ましく、さらに n が 0 である特定単量体は、その合成が容易である点で、また、得られる環状オレフィン系樹脂がガラス
5 転移温度の高いものとなる点で好ましい。

さらに、特定単量体は、上記一般式(1)において R^1 または R^2 の少なくとも1つがアルキル基であることが好ましく、炭素数 $1 \sim 4$ のアルキル基、さらに好ましくは $1 \sim 2$ のアルキル基、特にメチル基であることが好ましく、特にこのアルキル
10 基が上記の式 $-(CH_2)_nCOOR$ で表される特定の極性基が結合した炭素原子と同一の炭素原子に結合されていることが好ましい。また、一般式(1)において $p=0$ 、 $m=1$ である特定単量体は、ガラス転移温度の高い環状オレフィン系樹脂が得られる点で好ましい。

15 これらのうち、得られる開環重合体の耐熱性の面と、本発明の波長板として使用する時の複数枚貼り合わせる際の貼り合わせ前後における位相差の変化ならびに長期に使用した場合の熱および湿度による位相差値や収差などへの影響を極力抑えられる点から、 $8\text{-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ}$
20 $[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3\text{-ドデセン}$ が好ましい。

<共重合性単量体>

共重合性単量体の具体例としては、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘプテン、シクロオクテンなどのシクロオレフィンを挙げるができる。シクロオレフィンの炭素数としては、 $4 \sim 20$ が好ましく、さらに好ましいのは $5 \sim 12$ である。
25 これらは、1種単独で、または2種以上を併用することができ

る。

特定単量体／共重合性単量体の好ましい使用範囲は、重量比で100／0～50／50であり、さらに好ましくは100／0～60／40である。

5 <開環重合触媒>

本発明において、①特定単量体の開環重合体、および②特定単量体と共重合性単量体との開環共重合体を得るための開環重合反応は、メタセシス触媒の存在下に行われる。

このメタセシス触媒は、(a) W、MoおよびReの化合物
10 から選ばれた少なくとも1種と、(b) デミングの周期律表 I A族元素（例えば、Li、Na、Kなど）、II A族元素（例えば、Mg、Caなど）、II B族元素（例えば、Zn、Cd、Hgなど）、III A族元素（例えば、B、Alなど）、IV A族元素（例えば、Si、Sn、Pbなど）、あるいはIV B
15 族元素（例えば、Ti、Zrなど）の化合物であって、少なくとも1つの該元素－炭素結合あるいは該元素－水素結合を有するものから選ばれた少なくとも1種との組合せからなる触媒である。また、この場合に触媒の活性を高めるために、後述の(c) 添加剤が添加されたものであってもよい。

20 (a) 成分として適当なW、MoあるいはReの化合物の代表例としては、 WCl_6 、 $MoCl_5$ 、 $ReOCl_3$ などの特開平1-132626号公報第8頁左下欄第6行～第8頁右上欄第17行に記載の化合物を挙げることができる。

(b) 成分の具体例としては、 $n-C_4H_9Li$ 、 $(C_2H_5)_3Al$ 、 $(C_2H_5)_2AlCl$ 、 $(C_2H_5)_{1.5}AlCl_{1.5}$ 、
25 $(C_2H_5)AlCl_2$ 、メチルアルモキサン、 LiH などの特

開平 1-132626 号公報第 8 頁右上欄第 18 行～第 8 頁右下欄第 3 行に記載の化合物を挙げることができる。

添加剤である (c) 成分の代表例としては、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、アミン類などが好適に用いることができるが、さらに特開平 1-132626 号公報第 8 頁右下欄第 16 行～第 9 頁左上欄第 17 行に示される化合物を使用することができる。

メタセシス触媒の使用量としては、上記 (a) 成分と特定単量体とのモル比で「(a) 成分：特定単量体」が、通常、1 : 500～1 : 50,000 となる範囲、好ましくは 1 : 1,000～1 : 10,000 となる範囲とされる。

(a) 成分と (b) 成分との割合は、金属原子比で (a) : (b) が 1 : 1～1 : 50、好ましくは 1 : 2～1 : 30 の範囲とされる。

(a) 成分と (c) 成分との割合は、モル比で (c) : (a) が 0.005 : 1～15 : 1、好ましくは 0.05 : 1～7 : 1 の範囲とされる。

<重合反应用溶媒>

開環重合反応において用いられる溶媒（分子量調節剤溶液を構成する溶媒、特定単量体および／またはメタセシス触媒の溶媒）としては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカンなどのアルカン類、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナンなどのシクロアルカン類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメンなどの芳香族炭化水素、クロロブタン、ブromoヘキサン、塩化メチレン、ジクロロエタン、ヘキサメチレンジ

5 ブロミド、クロロベンゼン、クロロホルム、テトラクロロエチレンなどの、ハロゲン化アルカン、ハロゲン化アリールなどの化合物、酢酸エチル、酢酸 *n*-ブチル、酢酸 *i*s*o*-ブチル、プロピオン酸メチル、ジメトキシエタンなどの飽和カルボン酸
10 エステル類、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタンなどのエーテル類などを挙げることができ、これらは単独であるいは混合して用いることができる。これらのうち、芳香族炭化水素が好ましい。

溶媒の使用量としては、「溶媒：特定単量体（重量比）」が、
10 通常、1：1～10：1となる量とされ、好ましくは1：1～5：1となる量とされる。

<分子量調節剤>

得られる開環（共）重合体の分子量の調節は、重合温度、触媒の種類、溶媒の種類によっても行うことができるが、本発明
15 においては、分子量調節剤を反応系に共存させることにより調節する。

ここに、好適な分子量調節剤としては、例えばエチレン、プロペン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセンなどの α -オレフィン類およびスチレンを挙げることができ、これらのうち、
20 1-ブテン、1-ヘキセンが特に好ましい。

これらの分子量調節剤は、単独であるいは2種以上を混合して用いることができる。

分子量調節剤の使用量としては、開環重合反応に供される特定単量体1モルに対して0.005～0.6モル、好ましくは
25 0.02～0.5モルとされる。

②開環共重合体を得るには、開環重合工程において、特定単量体と共重合性単量体とを開環共重合させてもよいが、さらに、ポリブタジエン、ポリイソプレンなどの共役ジエン系重合体、スチレンーブタジエン共重合体、エチレンー非共役ジエン共重合体、ポリノルボルネンなどの主鎖に炭素ー炭素間二重結合を2つ以上含む不飽和炭化水素系ポリマーなどの存在下に特定単量体を開環重合させてもよい。

以上のようにして得られる開環（共）重合体は、そのままでも用いられるが、これをさらに水素添加して得られた③水素添加（共）重合体は、耐衝撃性の大きい樹脂の原料として有用である。

<水素添加触媒>

水素添加反応は、通常の方法、すなわち開環重合体の溶液に水素添加触媒を添加し、これに常圧～300気圧、好ましくは3～200気圧の水素ガスを0～200℃、好ましくは20～180℃で作用させることによって行われる。

水素添加触媒としては、通常のアレフィン性化合物の水素添加反応に用いられるものを使用することができる。この水素添加触媒としては、不均一系触媒および均一系触媒が挙げられる。

不均一系触媒としては、パラジウム、白金、ニッケル、ロジウム、ルテニウムなどの貴金属触媒物質を、カーボン、シリカ、アルミナ、チタニアなどの担体に担持させた固体触媒を挙げることができる。また、均一系触媒としては、ナフテン酸ニッケル／トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート／トリエチルアルミニウム、オクテン酸コバルト／*n*-ブチルリチウム、チタノセンジクロリド／ジエチルアルミニウムモノ

クロリド、酢酸ロジウム、クロロトリス（トリフェニルホスフィン）ロジウム、ジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、クロロヒドロカルボニルトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、ジクロロカルボニルトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウムなどを挙げることができる。触媒の形態は、粉末でも粒状でもよい。

これらの水素添加触媒は、開環（共）重合体：水素添加触媒（重量比）が、 $1 : 1 \times 10^{-6} \sim 1 : 2$ となる割合で使用する

とされる。

10 このように、水素添加することにより得られる水素添加（共）重合体は、優れた熱安定性を有するものとなり、成形加工時や製品としての使用時の加熱によっても、その特性が劣化することはない。ここに、水素添加率は、通常、50%以上、好ましくは70%以上、さらに好ましくは90%以上である。

15 上記のようにして得られた開環（共）重合体には、公知の酸化防止剤、例えば2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2, 2'-ジオキシ-3, 3'-ジ-tert-ブチル-5, 5'-ジメチルジフェニルメタン、テトラキス[メチレン-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン；紫外線吸収剤、例えば2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンなどを添加することによって安定化することができる。

20 また、加工性を向上させる目的で、滑剤などの添加剤を添加することもできる。

25 また、水素添加（共）重合体の水素添加率は、500 MHz、 $^1\text{H-NMR}$ で測定した値が50%以上、好ましくは90%以

上、さらに好ましくは 98% 以上、最も好ましくは 99% 以上である。水素添加率が高いほど、熱や光に対する安定性が優れたものとなり、本発明の波長板として使用した場合に長期にわたって安定した特性を得ることができる。

- 5 なお、本発明の環状オレフィン系樹脂として使用される水素添加（共）重合体は、該水素添加（共）重合体中に含まれるゲル含有量が 5 重量% 以下であることが好ましく、さらに 1 重量% 以下であることが特に好ましい。ゲル含量が 5 重量% を超えると、係る樹脂から得られるフィルムの平滑性に問題が生じたり、
10 延伸して位相差フィルムとした際に、位相差ムラや輝点を発生するなどの光学的な欠陥の原因となったりすることがある。

また、本発明の環状オレフィン系樹脂として、④上記①または②の開環（共）重合体をフリーデルクラフト反応により環化したのち、水素添加した（共）重合体も使用できる。

15 <フリーデルクラフト反応による環化>

- ①または②の開環（共）重合体をフリーデルクラフト反応により環化する方法は特に限定されるものではないが、特開昭 50-154399 号公報に記載の酸性化合物を用いた公知の方法が採用できる。酸性化合物としては、具体的には、 $AlCl_3$ 、 BF_3 、 $FeCl_3$ 、 Al_2O_3 、 HCl 、 CH_3COOH などのルイス酸やブレンステッド酸などが用いられる。
20

環化された開環（共）重合体は、①または②の開環（共）重合体と同様に水素添加できる。

- さらに、本発明の環状オレフィン系樹脂として、⑤上記特定
25 単量体と不飽和二重結合含有化合物との飽和共重合体も使用できる。

＜不飽和二重結合含有化合物＞

不飽和二重結合含有化合物としては、例えばエチレン、プロピレン、ブテンなど、好ましくは炭素数 2 ～ 12、さらに好ましくは炭素数 2 ～ 8 のオレフィン系化合物を挙げることができる。

特定単量体／不飽和二重結合含有化合物の好ましい使用範囲は、重量比で 90／10 ～ 40／60 であり、さらに好ましくは 85／15 ～ 50／50 である。

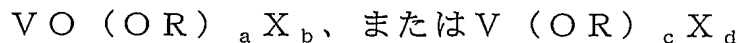
本発明において、⑤特定単量体と不飽和二重結合含有化合物との飽和共重合体を得るには、通常の付加重合法を使用できる。

＜付加重合触媒＞

上記⑤飽和共重合体を合成するための触媒としては、チタン化合物、ジルコニウム化合物およびバナジウム化合物から選ばれた少なくとも一種と、助触媒としての有機アルミニウム化合物とが用いられる。

ここで、チタン化合物としては、四塩化チタン、三塩化チタンなどを、またジルコニウム化合物としてはビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドなどを挙げることができる。

さらに、バナジウム化合物としては、一般式



〔ただし、R は炭化水素基、X はハロゲン原子であって、 $0 \leq a \leq 3$ 、 $0 \leq b \leq 3$ 、 $2 \leq (a + b) \leq 3$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 \leq d \leq 4$ 、 $3 \leq (c + d) \leq 4$ である。〕

で表されるバナジウム化合物、あるいはこれらの電子供与付加物が用いられる。

上記電子供与体としては、アルコール、フェノール類、ケトン、アルデヒド、カルボン酸、有機酸または無機酸のエステル、エーテル、酸アミド、酸無水物、アルコキシシランなどの含酸素電子供与体、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアナートなどの含窒素電子供与体などが挙げられる。

さらに、助触媒としての有機アルミニウム化合物としては、少なくとも1つのアルミニウム-炭素結合あるいはアルミニウム-水素結合を有するものから選ばれた少なくとも一種が用いられる。

上記において、例えばバナジウム化合物を用いる場合におけるバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物の比率は、バナジウム原子に対するアルミニウム原子の比（A 1 / V）が2以上であり、好ましくは2～50、特に好ましくは3～20の範囲である。

付加重合に使用される重合反応用溶媒は、開環重合反応に用いられる溶媒と同じものを使用することができる。また、得られる⑤飽和共重合体の分子量の調節は、通常、水素を用いて行われる。

さらに、本発明の環状オレフィン系樹脂として、⑥上記特定単量体、ビニル系環状炭化水素系単量体およびシクロペンタジエン系単量体から選ばれる1種以上の単量体の付加型（共）重合体およびその水素添加（共）重合体も使用できる。

<ビニル系環状炭化水素系単量体>

ビニル系環状炭化水素系単量体としては、例えば、4-ビニルシクロペンテン、2-メチル-4-イソプロペニルシクロペンテンなどのビニルシクロペンテン系単量体、4-ビニルシク

ロペンタン、4-イソプロペニルシクロペンタンなどのビニルシクロペンタン系単量体などのビニル化5員環炭化水素系単量体、4-ビニルシクロヘキセン、4-イソプロペニルシクロヘキセン、1-メチル-4-イソプロペニルシクロヘキセン、2-メチル-4-ビニルシクロヘキセン、2-メチル-4-イソプロペニルシクロヘキセンなどのビニルシクロヘキセン系単量体、4-ビニルシクロヘキサン、2-メチル-4-イソプロペニルシクロヘキサンなどのビニルシクロヘキサン系単量体、スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、4-フェニルスチレン、p-メトキシスチレンなどのスチレン系単量体、d-テルペン、1-テルペン、ジテルペン、d-リモネン、1-リモネン、ジペンテンなどのテルペン系単量体、4-ビニルシクロヘプテン、4-イソプロペニルシクロヘプテンなどのビニルシクロヘプテン系単量体、4-ビニルシクロヘプタン、4-イソプロペニルシクロヘプタンなどのビニルシクロヘプタン系単量体などが挙げられる。好ましくは、スチレン、 α -メチルスチレンである。これらは、1種単独で、または2種以上を併用することができる。

20 <シクロペンタジエン系単量体>

本発明の⑥付加型（共）重合体の単量体に使用されるシクロペンタジエン系単量体としては、例えばシクロペンタジエン、1-メチルシクロペンタジエン、2-メチルシクロペンタジエン、2-エチルシクロペンタジエン、5-メチルシクロペンタジエン、5, 5-メチルシクロペンタジエン、ジシクロペンタジエンなどが挙げられる。これらのうち、好ましくはシクロペ

ンタジエン、ジシクロペンタジエンである。これらは、1種単独で、または2種以上を併用することができる。

上記特定単量体、ビニル系環状炭化水素系単量体およびシクロペンタジエン系単量体から選ばれる1種以上の単量体の付加
5 型（共）重合体は、上記⑤特定単量体と不飽和二重結合含有化合物との飽和共重合体と同様の付加重合法で得ることができる。

また、上記付加型（共）重合体の水素添加（共）重合体は、上記③開環（共）重合体の水素添加（共）重合体と同様の水添法で得ることができる。

10 本発明で用いられる環状オレフィン系樹脂の好ましい分子量は、固有粘度 $[\eta]_{inh}$ で0.2～5 dl/g、さらに好ましくは0.3～3 dl/g、特に好ましくは0.4～1.5 dl/gであり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定したポリスチレン換算の数平均分子量（ M_n ）は8,0
15 00～300,000、さらに好ましくは10,000～100,000、特に好ましくは12,000～80,000であり、重量平均分子量（ M_w ）は20,000～500,000、さらに好ましくは30,000～350,000、特に好ましくは40,000～250,000の範囲のものが好適である。

20 固有粘度 $[\eta]_{inh}$ または重量平均分子量が上記範囲にあることによって、環状オレフィン系樹脂の成形加工性、耐熱性、耐水性、耐薬品性、機械的特性と、本発明の波長板として使用したときの位相差の安定性とのバランスが良好となる。

上記のごとく得られる開環重合体または水添物の23℃における飽和吸水率は、好ましくは0.05～2重量%、さらに好ましくは0.1～1重量%の範囲にある。飽和吸水率がこの範
25

圈内であると、位相差が均一であり、得られる環状オレフィン系樹脂フィルムとガラス基板などとの密着性が優れ、使用途中で剥離などが発生せず、また、酸化防止剤などとの相溶性にも優れ、多量に添加することも可能となる。なお、上記の飽和吸水率はASTM D 570に従い、23℃水中で1週間浸漬して増加重量を測定することにより得られる値である。

飽和吸水率が0.05重量%未満であると、ガラス基板や透明支持体との密着性が乏しくなり、剥離を生じやすくなり、一方、2重量%を超えると、環状オレフィン系樹脂フィルムが吸水により寸法変化を起こしやすくなる。

本発明においては、光弾性係数 (C_P) が $0 \sim 100 (\times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1})$ であり、かつ応力光学係数 (C_R) が $1,500 \sim 4,000 (\times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1})$ であるような環状オレフィン系樹脂が好適に使用される。

光弾性係数 (C_P) および応力光学係数 (C_R) については、種々の文献 (Polymer Journal, Vol.27, No.9 p943-950(1995); 日本レオロジー学会誌 Vol.19, No.2, p93-97(1991); 「光弾性実験法」日刊工業新聞社, 昭和50年第7版) に記載されており、前者がポリマーのガラス状態での応力による位相差の発生程度を表すのに対し、後者は流動状態での応力による位相差の発生程度を表す。

光弾性係数 (C_P) が大きいことは、ポリマーをガラス状態で使用した場合に外的因子または自らの凍結した歪みから発生する応力などにおいて敏感に位相差を発生しやすくなってしまふことを表し、例えば本発明のように、積層した際の貼り合わせ時の残留歪みや、温度変化や湿度変化などにもなう材料

の収縮により発生する微小な応力によって不必要な位相差変化を発生しやすいことを意味する。このことから、できるだけ光弾性係数 (C_p) は小さい程よい。

一方、応力光学係数 (C_R) が大きいことは、環状オレフィン系樹脂フィルムに位相差の発現性を付与する際に少ない延伸倍率で所望の位相差を得られるようになり、大きな位相差を付与しうる位相差フィルムを得やすくなったり、同じ位相差を所望の場合には応力光学係数 (C_R) が小さいものと比べてフィルムを薄肉化できるという大きなメリットがある。

10 以上のような見地から、光弾性係数 (C_p) は、好ましくは $0 \sim 100$ ($\times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$)、さらに好ましくは $0 \sim 80$ ($\times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$)、より好ましくは $0 \sim 50$ ($\times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$)、特に好ましくは $0 \sim 30$ ($\times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$)、最も好ましくは $0 \sim 20$ ($\times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$) である。光弾性係
15 数が 100 ($\times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$) を超えた場合には、本発明で用いられる積層位波長板においては、貼り合わせ時に発生する応力、使用する際の環境変化などによって発生する位相差変化によって最適貼り合わせ光軸角度の許容誤差範囲からのずれが発生してしまい、波長板として使用したときに透過光量が低下
20 してしまうため好ましくない。

また、応力光学係数 (C_R) としては、好ましくは $1, 50$
 $0 \sim 4, 000$ ($\times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$)、さらに好ましくは $1,$
 $700 \sim 4, 000$ ($\times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$)、特に好ましくは $2,$
 $000 \sim 4, 000$ ($\times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$) のものが好適に使用
25 される。応力光学係数 (C_R) が $1, 500$ ($\times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$)
1) 未満では所望の位相差を発現させる際の延伸時に位相差 Δ

ラが発生しやすくなり、一方、 $4,000 (\times 10^{-12} \text{Pa}^{-1})$ を超える場合には延伸時の延伸倍率コントロールがしにくくなる問題が発生することがある。

本発明に使用される環状オレフィン系樹脂の水蒸気透過度は、
5 40℃、90%RHの条件下で $25 \mu\text{m}$ 厚のフィルムとしたときに、好ましくは $1 \sim 400 \text{g}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{hr}$ であり、さらに好ましくは $5 \sim 350 \text{g}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{hr}$ であり、特に好ましくは $10 \sim 300 \text{g}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{hr}$ である。

水蒸気透過度を本範囲とすることで、透明支持体と位相差フ
10 イルムとの貼り合わせに使用した粘着剤や接着剤の含有水分や波長板が使用される環境の湿度による特性変化を低減・回避することができることから好ましい。

本発明に使用される環状オレフィン系樹脂は、上記のような
①、②開環（共）重合体、③、④水素添加（共）重合体、⑤飽
15 和共重合体、または⑥付加型（共）重合体およびその水素添加（共）重合体より構成されるが、これに公知の酸化防止剤、紫外線吸収剤などを添加してさらに安定化することができる。また、加工性を向上させるために、滑剤などの従来の樹脂加工において用いられる添加剤を添加することもできる。

20 本発明に使用される環状オレフィン系樹脂のガラス転移温度（ T_g ）としては、好ましくは $110 \sim 350^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $115 \sim 250^\circ\text{C}$ 、特に好ましくは $120 \sim 200^\circ\text{C}$ である。 T_g が 110°C 未満の場合は、レーザー光源やその隣接部品からの熱により、波長板としたときの特性変化が大きくなり好ましくない。一方、 T_g が 350°C を超えると、延伸加工
25 などで T_g 近辺まで加熱して加工する場合に樹脂が熱劣化する

可能性が高くなり好ましくない。

本発明の波長板に用いられる環状オレフィン系樹脂フィルムは、上記の環状オレフィン系樹脂を熔融成形法あるいは溶液流延法（溶剤キャスト法）などによりフィルムもしくはシートと
5 することで得ることができる。このうち、膜厚の均一性および表面平滑性が良好になる点から溶剤キャスト法が好ましい。

溶剤キャスト法により環状オレフィン系樹脂フィルムを得る方法としては、特に限定されるものではなく、公知の方法を適用すればよいが、例えば、本発明の環状オレフィン系樹脂を溶
10 媒に溶解または分散させて適度の濃度の液にし、適当なキャリアー上に注ぐかまたは塗布し、これを乾燥した後、キャリアーから剥離させる方法が挙げられる。

以下に、溶剤キャスト法により環状オレフィン系樹脂フィルムを得る方法の諸条件を例示するが、本発明に係る諸条件に限
15 定されるものではない。

環状オレフィン系樹脂を溶媒に溶解または分散させる際には、該樹脂の濃度を、好ましくは0.1～90重量%、さらに好ましくは1～50重量%、特に好ましくは10～35重量%にする。該樹脂の濃度を上記未満にすると、フィルムの厚みを確保
20 することが困難になる場合があり、また、溶媒蒸発にともなう発泡などによりフィルムの表面平滑性が得にくくなるなどの問題が生じる。一方、上記を超えた濃度になると、溶液粘度が高くなりすぎて得られる環状オレフィン系樹脂フィルムの厚みの均一性や表面平滑性に問題が生じることがあり好ましくない。

25 なお、室温での上記溶液の粘度は、通常は1～1,000,000 mPa・s、好ましくは10～100,000 mPa・

s、さらに好ましくは100～50,000 mPa・s、特に好ましくは1,000～40,000 mPa・sとされる。

使用する溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、1-メトキシ-2-プロパノールなどのセロソルブ系溶媒、ジアセトンアルコール、アセトン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、4-メチル-2-ペンタノンなどのケトン系溶媒、乳酸メチル、乳酸エチルなどのエステル系溶媒、シクロヘキサノン、エチルシクロヘキサノン、1,2-ジメチルシクロヘキサノンなどのシクロオレフィン系溶媒、2,2,3,3-テトラフルオロ-1-プロパノール、塩化メチレン、クロロホルムなどのハロゲン含有溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶媒、1-ペンタノール、1-ブタノールなどのアルコール系溶媒を挙げることができる。

また、上記以外でも、SP値（溶解度パラメーター）が、通常、10～30（MPa^{1/2}）、好ましくは10～25（MPa^{1/2}）、さらに好ましくは15～25（MPa^{1/2}）、特に好ましくは15～20（MPa^{1/2}）の範囲の溶媒を使用することにより、表面均一性と光学特性の良好な環状オレフィン系樹脂フィルムを得ることができる。

上記溶媒は、単独でもしくは複数を混合して使用することができる。

その場合には、混合系としたときのSP値の範囲を上記範囲内とすることが好ましい。このとき、混合系でのSP値の値は、重量比で予測することができ、例えば二種の混合ではそれぞれの重量分率をW1、W2、SP値をSP1、SP2とすると混

合系の S P 値は下記式：

$$S P \text{ 値} = W 1 \cdot S P 1 + W 2 \cdot S P 2$$

により計算した値として求めることができる。

環状オレフィン系樹脂フィルムを溶剤キャスト法により製造
5 する方法としては、上記溶液をダイスやコーターを使用して金
属ドラム、スチールベルト、ポリエチレンテレフタレート（P
E T）やポリエチレンナフタレート（P E N）などのポリエス
テルフィルム、ポリテトラフルオロエチレン（商品名；テフロ
ン）ベルトなどの基材の上に塗布し、その後、溶剤を乾燥して
10 基材よりフィルムを剥離する方法が一般に挙げられる。

また、スプレー、ハケ、ロールスピンコート、ディッピング
などで溶液を基材に塗布し、その後、溶剤を乾燥して基材より
フィルムを剥離することにより製造することもできる。なお、
繰り返し塗布することで厚みや表面平滑性などを制御してもよ
15 い。

上記溶剤キャスト法の乾燥工程については、特に制限はなく
一般的に用いられる方法、例えば多数のローラーを介して乾燥
炉中を通過させる方法などで実施できるが、乾燥工程において
溶媒の蒸発に伴い気泡が発生すると、フィルムの特性を著しく
20 低下させるので、これを避けるために、乾燥工程を 2 段以上の
複数工程とし、各工程での温度あるいは風量を制御することが
好ましい。

また、環状オレフィン系樹脂フィルム中の残留溶媒量は、好
ましくは 10 重量％以下、さらに好ましくは 5 重量％以下、特
25 に好ましくは 1 重量％以下、最も好ましくは 0.5 重量％以下
である。ここで、残留溶媒量が 10 重量％を超えると、実際に

使用したときに経時による寸法変化が大きくなることもあり好ましくない。また、残留溶媒により T_g が低くなり、耐熱性も低下することがあるため好ましくない。

5 なお、後述する延伸工程を好適に行うためには、上記残留溶媒量を上記範囲内で適宜調節する必要がある場合がある。具体的には、延伸配向時の位相差を安定して均一に発現させるために、残留溶媒量を好ましくは $10 \sim 0.1$ 重量%、さらに好ましくは $5 \sim 0.1$ 重量%、特に好ましくは $1 \sim 0.1$ 重量%にすることがある。

10 溶媒を微量残留させることで、延伸加工が容易になる、あるいは位相差の制御が容易になる場合がある。

本発明の環状オレフィン系樹脂フィルムの厚さは、通常は $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \sim 300 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $1 \sim 250 \mu\text{m}$ である。 $0.1 \mu\text{m}$ 未満の厚みの場合実
15 質的にハンドリングが困難となる。一方、 $500 \mu\text{m}$ を超える場合、ロール状に巻き取ることが困難になるとともに、レーザー光の高透過度を目的とする本発明の波長板としては、透過率が低下することがあるので好ましくない。

本発明の環状オレフィン系樹脂フィルムの厚み分布は、好ま
20 しくは平均値に対して $\pm 20\%$ 以内、さらに好ましくは $\pm 10\%$ 以内、特に好ましくは $\pm 5\%$ 以内、最も好ましくは $\pm 3\%$ 以内である。また、 1 cm あたりの厚みの変動は、好ましくは 10% 以下、さらに好ましくは 5% 以下、特に好ましくは 1% 以下、最も好ましくは 0.5% 以下であることが望ましい。かかる厚
25 み制御を実施することにより、延伸配向した際の位相差ムラを防ぐことができ、また、波長板とした時に収差特性が良好とな

ることから好ましい。

本発明の波長板に使用される位相差フィルムには、上記方法によって得た環状オレフィン系樹脂フィルムを延伸加工したものが好適に使用される。具体的には、公知の一軸延伸法あるいは二軸延伸法により製造することができる。すなわち、テンター法による横一軸延伸法、ロール間圧縮延伸法、周縁の異なるロールを利用する縦一軸延伸法など、あるいは横一軸と縦一軸を組合わせた二軸延伸法、インフレーション法による延伸法などを用いることができる。

一軸延伸法の場合、延伸速度は、通常、 $1 \sim 5, 000\%/分$ であり、好ましくは $50 \sim 1, 000\%/分$ であり、さらに好ましくは $100 \sim 1, 000\%/分$ であり、特に好ましくは $100 \sim 500\%/分$ である。

二軸延伸法の場合、同時2方向に延伸を行う場合や一軸延伸後に最初の延伸方向と異なる方向に延伸処理する場合がある。これらの場合、2つの延伸軸の交わり角度は、通常は $120 \sim 60$ 度の範囲である。また、延伸速度は各延伸方向で同じであってもよく、異なってもよく、通常は $1 \sim 5, 000\%/分$ であり、好ましくは $50 \sim 1, 000\%/分$ であり、さらに好ましくは $100 \sim 1, 000\%/分$ であり、特に好ましくは $100 \sim 500\%/分$ である。

延伸加工温度は、特に限定されるものではないが、本発明の環状オレフィン系樹脂のガラス転移温度(T_g)を基準として、好ましくは $T_g \pm 30^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $T_g \pm 10^\circ\text{C}$ 、特に好ましくは $T_g - 5 \sim T_g + 10^\circ\text{C}$ の範囲である。上記範囲内とすることで、位相差ムラの発生を抑えることが可能となり、

また、屈折率楕円体の制御が容易になることから好ましい。

延伸倍率は、所望する特性により決定されるため特に限定はされないが、好ましくは1.01～10倍、さらに好ましくは1.1～5倍、特に好ましくは1.1～3倍である。延伸倍率が10倍を超える場合、位相差の制御が困難になる場合がある。

延伸したフィルムは、そのまま冷却してもよいが、 $T_g - 20^\circ\text{C} \sim T_g$ の温度雰囲気下に好ましくは少なくとも10秒以上、さらに好ましくは30秒～60分、特に好ましくは1分～60分静置されることが好ましい。これにより、位相差特性の経時変化が少なく安定した位相差フィルムが得られる。

また、本発明の環状オレフィン系樹脂フィルムの線膨張係数は、温度 20°C から 100°C の範囲において好ましくは 1×10^{-4} ($1/^\circ\text{C}$) 以下であり、さらに好ましくは 9×10^{-5} ($1/^\circ\text{C}$) 以下であり、特に好ましくは 8×10^{-5} ($1/^\circ\text{C}$) 以下であり、最も好ましくは 7×10^{-5} ($1/^\circ\text{C}$) 以下である。また、延伸した場合には、延伸方向とそれに垂直方向の線膨張係数差が好ましくは 5×10^{-5} ($1/^\circ\text{C}$) 以下であり、さらに好ましくは 3×10^{-5} ($1/^\circ\text{C}$) 以下であり、特に好ましくは 1×10^{-5} ($1/^\circ\text{C}$) 以下である。線膨張係数を上記範囲内とすることで、本発明の環状オレフィン系樹脂フィルムからなる位相差フィルムを積層して本発明の波長板としたときに、使用時の温度および湿度などの影響からなる応力変化が及ぼす位相差の変化が抑えられ、本発明の波長板として使用したときに長期の特性の安定が得ることができる。

上記のようにして延伸したフィルムは、延伸により分子が配向し透過光に位相差を与えるようになるが、この位相差は、延

伸前のフィルムの位相差値と延伸倍率、延伸温度、延伸配向後のフィルムの厚さにより制御することができる。ここで、位相差は複屈折光の屈折率差 (Δn) と厚さ (d) の積 ($\Delta n d$) で定義される。

- 5 延伸前のフィルムが一定の厚さの場合、延伸倍率が大きいフィルムほど位相差の絶対値が大きくなる傾向があるので、延伸倍率を変更することによって所望の位相差値の位相差フィルムを得ることができる。

本発明において使用される位相差フィルム (A)、(B) および (C) は、下記式 (1) で定義される波長 λ (nm) の光に対して特定の位相差を与える。

$$[(\lambda_s + \lambda_L) / 2] - 200 \leq \lambda \leq [(\lambda_s + \lambda_L) / 2] + 200 \quad \dots\dots \text{式 (1)}$$

λ_s : 最も短波長側の単色光の波長 (nm)

15 λ_L : 最も長波長側の単色光の波長 (nm)

ここで、式 (1) において λ は、 $[(\lambda_s + \lambda_L) / 2]$ に対して ± 200 nm の幅で定義されているが、係る幅は ± 100 nm であることが好ましく、さらに好ましくは ± 50 nm であり、特に好ましくは ± 20 nm である。 λ が係る幅の範囲から外れた場合、波長の異なる単色光に対して同一の偏光特性、すなわち $1/4$ 波長板としての機能もしくは $1/2$ 波長板としての機能を十分に発現しないことがある。

本発明において使用される位相差フィルム (A) は、上記式 (1) で定義された波長 λ の光に対して $(1 + X) \lambda$ の位相差を与える位相差フィルムである [ここで、 X は 0 または 1 以上の整数である]。

係る位相差フィルム（A）において、Xの値は通常は0～10、好ましくは0～5、さらに好ましくは0～2、最も好ましくは0である。Xの値が10を超える場合、位相差フィルムが得にくくなるとともに位相差バラツキが問題になることがある。

- 5 なお、位相差フィルム（A）を得るにあたって、複数の位相差フィルムを、各位相差フィルムの光軸、例えば遅相軸を平行に保って積層してもよい。

本発明において使用される位相差フィルム（B）は、上記式（1）で定義された波長 λ の光に対して $(1/4 + Y/2)\lambda$ の位相差を与える位相差フィルムである〔ここで、Yは0または1以上の整数である〕。

- 15 係る位相差フィルム（B）において、Yの値は通常は0～10、好ましくは0～5、さらに好ましくは0～2、最も好ましくは1である。Yの値が10を超える場合、位相差フィルムが得にくくなるとともに位相差バラツキが問題になることがある。
- 20 なお、位相差フィルム（B）を得るにあたって、複数の位相差フィルムを、各位相差フィルムの光軸、例えば遅相軸を平行に保って積層してもよい。

- 25 本発明において使用される位相差フィルム（C）は、上記式（1）で定義された波長 λ の光に対して $(1/2 + Z)\lambda$ の位相差を与える位相差フィルムである〔ここで、Zは0または1以上の整数である〕。

- 30 係る位相差フィルム（C）において、Zの値は通常は0～10、好ましくは0～5、さらに好ましくは0～2、最も好ましくは0または1である。Zの値が10を超える場合、位相差フィルムが得にくくなるとともに位相差バラツキが問題になるこ

とがある。なお、位相差フィルム（C）を得るにあたって、複数の位相差フィルムを、各位相差フィルムの光軸、例えば遅相軸を平行に保って積層してもよい。

本発明において、上記式（1）で定義された波長 λ の光で測定した位相差フィルム（A）の位相差値と位相差フィルム（B）もしくは位相差フィルム（C）の位相差値との差は、好ましくは1, 000 nm以下、さらに好ましくは500 nm以下、特に好ましくは200 nm以下である。係る範囲に入るように位相差フィルム（B）もしくは（C）の位相差値を設定することで、後述の貼り合わせ角度でのバラツキ許容幅が大きくなり生産性が向上するとともに、波長板としての特性が安定したものとなるので好ましい。

本発明において使用される位相差フィルム（A）、（B）および（C）は、位相差の波長依存性が小さいことが必要である。すなわち、波長550 nmの光における位相差（Re 550）と波長800 nmにおける位相差（Re 800）の比（Re 800 / Re 550）が、通常、0.90～1.05、好ましくは0.95～1.00であることが必要である。位相差の波長依存性が上記範囲外である場合、波長の異なる単色光に対して同一の偏光特性、すなわち1/4波長板としての機能もしくは1/2波長板としての機能を十分に発現しないことがある。

本発明において、位相差フィルム（A）と位相差フィルム（B）もしくは（C）と積層する際の光軸の交差角度は、使用するそれぞれの位相差フィルムの位相差値、位相差値の差および位相差の波長依存性によって適時調整される。

例えば、 λ （ $X=0$ ）の位相差フィルム（A）と、 $3\lambda/4$

- ($Y = 1$) の位相差フィルム (B) を使用して波長の異なる 2 つの単色光に対して $1/4$ 波長板としての機能を有する波長板を得る場合には、位相差フィルム (A) の光軸と位相差フィルム (B) の光軸との交差角度は、好ましくは $40 \sim 80$ 度または $90 \sim 130$ 度、さらに好ましくは $50 \sim 70$ 度または $100 \sim 120$ 度である。また、位相差フィルム (A) に入射される直線偏光の偏光方向と、位相差フィルム (A) の遅相軸との角度 (偏光方位角) は、位相差フィルム (A) の光軸と位相差フィルム (B) の光軸との交差角度が $40 \sim 80$ 度の範囲にある場合、好ましくは $0 \sim 50$ 度または $100 \sim 150$ 度、さらに好ましくは $10 \sim 40$ 度または $110 \sim 140$ 度である。また、上記の交差角度が $90 \sim 130$ 度の場合には、好ましくは $40 \sim 80$ 度または $130 \sim 170$ 度、さらに好ましくは $50 \sim 70$ 度または $140 \sim 160$ 度である。
- 15 また、 λ ($X = 0$) の位相差フィルム (A) と、 $\lambda/2$ ($Z = 0$) の位相差フィルム (C) を使用して波長の異なる 2 つの単色光に対して $1/2$ 波長板としての機能を有する波長板を得る場合には、位相差フィルム (A) の光軸と位相差フィルム (C) の光軸との交差角度は、好ましくは $20 \sim 70$ 度、さらに好ましくは $40 \sim 60$ 度、特に好ましくは $50 \sim 60$ 度であり、偏光方位角は好ましくは $0 \sim 45$ 度、さらに好ましくは $5 \sim 30$ 度、特に好ましくは $10 \sim 20$ 度である。

本発明における樹脂フィルムの積層方法としては、公知の (感圧型) 接着剤や粘着剤、UV 硬化型接着剤などを利用して、

- 25 1) 1 枚の位相差フィルムをガラスや透明プラスチックなどの透明支持体の片面に接着固定し、位相差フィルムの光軸が所

望の角度となるように係る支持体を積層する方法、

2) 上記透明支持体の両面に各 1 枚、光軸が所望の角度となるように位相差フィルムを接着固定する方法、あるいは、

3) これらの組み合わせ

5 が挙げられる。

このうち、透明支持体の両面に各 1 枚位相差フィルムを接着固定する方法が、得られる波長板の厚みを低減できるため好ましい。

10 なお、本発明においては、透明支持体に接着固定された位相差フィルムの上にガラスなどの透明基材を積層してもよく、また、位相差フィルムもしくはその上に積層された透明基材に反射防止処理が施されていてもよい。

本発明において、透明支持体としては有機材料および／または無機材料からなるものが使用できるが、無機材料からなる場合が好ましく、透明性などの光学特性と波長板としての長期安定性の面からガラスが特に好ましい。一方、有機材料を使用する場合には、連続使用可能温度（1,000 時間以上曝されても変形や着色が発生しない温度）が、通常、100℃以上、好ましくは120℃以上、さらに好ましくは150℃以上であり、
15 水蒸気透過度が40℃、90%RHの条件下で、好ましくは20g/m²・24hr以下、さらに好ましくは10g/m²・24hr以下、特に好ましくは5g/m²・24hr以下のものが好適に使用される。連続使用可能温度や水蒸気透過度が上記範囲外の場合、波長板として長期にわたり使用した時に、着色や
25 変形のために初期特性が変化して問題が生じることがあり好ましくない。また、有機材料を使用する場合には、熱や応力によ

る変形をより防ぐために、厚みは好ましくは0.5～5mm、さらに好ましくは0.5～1mm、特に好ましくは0.7～1mmである。厚みをこれよりも薄くすると水蒸気透過度が高くなりすぎたり、容易に変形したりすることがあり、一方、厚くしすぎると加工しにくくなるとともに光線透過率が低下することから好ましくない。また、有機材料は実質的に位相差を持たないものである。ここで位相差を持つと、透過する光線に影響を与えることから好ましくない。

このような有機材料としては、熱硬化型エポキシ樹脂、ポリアリレート、特殊アクリル樹脂、ポリスルホン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、環状オレフィン系樹脂などが挙げられる。

なお、上記透明支持体は、同一もしくは異種の透明材料を組み合わせて得られたもの、例えば、ガラス表面に蒸着、スパッタリングあるいはコーティングなどの方法で無機酸化物層や有機材料層を設けたものであってもよい。

また、透明支持体の屈折率と接着層との屈折率差は、好ましくは0.20以内、さらに好ましくは0.15以内、特に好ましくは0.10以内、最も好ましくは0.05以内であり、また、透明支持体と本発明の樹脂フィルムとの屈折率差は、好ましくは0.20以内、さらに好ましくは0.15以内、特に好ましくは0.10以内、最も好ましくは0.05以内である。屈折率差を本範囲内とすることで、透過光の反射によるロスを最小限に抑えることができ好ましい。

本発明において、透明支持体の形状は特に限定されるものではなく、平板状であっても格子形状やプリズム形状など光学的

な機能を有する形状であってもよい。また、厚さは、通常、0.01～5mm、好ましくは0.05～3mm、さらに好ましくは0.05～1mmである。0.01mm未満であると、剛性が不足するとともにハンドリング性に劣り、一方、5mmを超え
5 えると波長板としての大きさが大きくなり、光学系装置の小型化が難しくなる。

本発明において位相差フィルムを透明支持体に接着固定するための粘着剤や接着剤としては、光学用のものであれば公知のものが使用でき、具体的には天然ゴム系、合成ゴム系、酢酸ビ
10 ニル／塩化ビニルコポリマー系、ポリビニルエーテル系、アクリル系、変性ポリオレフィン系の粘着剤、およびこれらにイソシアナートなどの硬化剤を添加した硬化型粘接着剤、ポリウレタン系樹脂溶液とポリイソシアナート系樹脂溶液を混合するド
ライラミネート用接着剤、合成ゴム系接着剤、エポキシ系接着
15 剤、アクリル系接着剤などが挙げられる。また、形態で分類するならば、溶剤型、水分散型、無溶剤型何れでもよく、硬化方法で分類するならば、2液混合熱硬化型、1液熱硬化型、溶媒乾燥型、紫外線などの放射線硬化型など、公知のものが挙げられる。これらの中で、アクリル系の紫外線硬化型の接着剤が好
20 ましく、特に無溶剤型のものは位相差ムラが生じにくく好ましい。

本発明において、位相差フィルムまたは透明支持体の片面または両面に、反射防止膜を形成する方法としては、例えば、蒸着やスパッタにより金属酸化物の透明皮膜を設ける公知の方法
25 が挙げられる。このようにして設けられる反射防止層は、係る金属酸化物の多層膜となっていることが、広い波長領域にわた

って低い反射率を得られるので好ましい。

また、フッ素系共重合体などの屈折率が樹脂フィルムもしくは透明基材よりも低い透明有機材料を有機溶媒に溶解し、その溶液をバーコーター、スピンコーターあるいはグラビアコーターなどを用いて、樹脂フィルムや透明基材の上に塗布し、加熱・乾燥（硬化）させることにより反射防止層を設ける方法も挙げられる。なお、この場合、係る反射防止層と樹脂フィルムもしくは透明基材との間に、樹脂フィルムもしくは透明基材よりも屈折率の高い透明材料層を設けておくと、反射率をより低減できる。

また、本発明の波長板の好ましい面内収差は、 $30\text{ (m}\lambda\text{)}$ 以内、さらに好ましくは $20\text{ (m}\lambda\text{)}$ 以内、特に好ましくは $10\text{ (m}\lambda\text{)}$ 以内、最も好ましくは $5\text{ (m}\lambda\text{)}$ 以内であり、波長板の面内収差を上記範囲内とすることで、良好な S/N や許容されるジッター範囲となるために好ましい。ここで λ は単色光の波長である。

また、本発明の波長板中の異物数としては、可能な限り少ない方がよく、平均粒径 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上のものが、通常、 $10\text{ (個/mm}^2\text{)}$ 以下、好ましくは $5\text{ (個/mm}^2\text{)}$ 以下、さらに好ましくは $1\text{ (個/mm}^2\text{)}$ 以下である。 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上の異物が波長板中に $10\text{ (個/mm}^2\text{)}$ を超えた数だけ存在すると、ノイズ信号が多くなり S/N 比が小さくなり好ましくない。ここで、波長板中の異物とは、レーザー光の透過を低下させるものやその異物の存在によりレーザー光の進行方向を大きく変えるものが含まれる。前者の例としては塵や埃、樹脂の焼けや金属粉末、鉱物などの粉末などが挙げられ、後者の例としては他樹脂のコ

ンタミや屈折率が異なる透明物質などが挙げられる。

なお、本発明の波長板は、ノイズの低減などの必要に応じて所望する波長以外の光の透過を遮断もしくは低下させるために、公知の着色剤などを用いた着色が施されたものであっても良い。

- 5 本発明の波長板を使用した光学情報記録・再生装置は、複数のレーザー光学系に対応することができるため、CD-ROM、CD-R、DVD-ROM、DVD-RAM、MOなどの各種方式に対応した設計をすることができる。すなわち、音声、画像あるいはコンピューター用プログラムなど情報の記録・再生
10 に関して、1台で再生専用記録媒体、追記型記録媒体、および書き換え可能型記録媒体のいずれにも適用できるように設計することができる。係る光学情報記録・再生装置はOA機器、音響記録・再生装置、画像記録・再生装置、コンピューター用データ記録・再生装置、ゲーム機などに用いることができる。

15

実施例

- 以下、実施例を挙げ、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、実施例中の部および％は、特に断らない限り重量部および重量％である。また、実施例中の各種の測定は、次のとおりである。

固有粘度 ($[\eta]_{inh}$)

- 溶媒にクロロホルムまたはシクロヘキサンを使用し、0.5 g/dlの重合体濃度で30℃の条件下、ウベローデ粘度計にて測定した。

ゲル含有量

25

25℃の温度で、水素添加（共）重合体50gを1%濃度になるようにクロロホルムに溶解し、この溶液をあらかじめ重量を測定してある孔径0.5μmのメンブランフィルター（アドバンテック東洋株式会社製）を用いてろ過し、ろ過後のフィルターを乾燥後、その重量の増加量からゲル含有量を算出した。

水素化率

水素添加単独重合体の場合には、500MHz、¹H-NMRを測定し、エステル基のメチル水素とオレフィン系水素のそれぞれの吸収強度の比、またはパラフィン系水素とオレフィン系水素のそれぞれの吸収強度の比から水素化率を測定した。また、水素添加共重合体の場合には、重合後の共重合体の¹H-NMR吸収と水素化後の水素添加共重合体のそれを比較して算出した。

ガラス転移温度

15 走査熱量計（DSC）により、チッ素雰囲気下において、10℃/分の昇温速度で測定した。

膜の厚み

キーエンス株式会社製、レーザーフォーカス変位計、LT-8010を用い、測定した。

位相差値

王子計測機器株式会社製、KOBRA-21ADHを用い、波長480、550、590、630、750nmで測定し、当該波長以外の部分については上記波長での位相差値を用いてコーシー（Cauchy）の分散式を用いて算出した。

<合成例1>

8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.

0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] - 3-ドデセン（特定単量体）250部と、
1-ヘキセン（分子量調節剤）27部と、トルエン（開環重合反
応用溶媒）750部とを窒素置換した反応容器に仕込み、この
溶液を60℃に加熱した。次いで、反応容器内の溶液に、重合
5 触媒としてトリエチルアルミニウム（1.5モル/1）のトルエ
ン溶液0.62部と、t-ブタノールおよびメタノールで変性し
た六塩化タングステン（t-ブタノール：メタノール：タングス
テン＝0.35モル：0.3モル：1モル）のトルエン溶液（濃
度0.05モル/1）3.7部とを添加し、この系を80℃で3
10 時間加熱攪拌することにより開環重合反応させて開環重合体溶
液を得た。この重合反応における重合転化率は97%であり、
得られた開環重合体について、30℃のクロロホルム中で測定
した固有粘度（ $[\eta]_{inh}$ ）は0.62 dl/gであった。

このようにして得られた開環重合体溶液4,000部をオート
15 クレープに仕込み、この開環重合体溶液に、RuHCl(CO)
[P(C₆H₅)₃]₃ 0.48部を添加し、水素ガス圧100 k
g/cm²、反応温度165℃の条件下で、3時間加熱攪拌し
て水素添加反応を行った。

得られた反応溶液（水素添加重合体溶液）を冷却した後、水
20 素ガスを放圧した。この反応溶液を大量のメタノール中に注い
で凝固物を分離回収し、これを乾燥して、水素添加重合体を得
た。これを樹脂Aとする。

このようにして得られた水素添加重合体について¹H-NM
Rを用いて水素添加率を測定したところ99.9%であった。
25 また、当該樹脂についてDSC法によりガラス転移温度（Tg）
を測定したところ165℃であった。また、当該樹脂について、

G P C 法（溶媒：テトラヒドロフラン）により、ポリスチレン換算の数平均分子量（ M_n ）および重量平均分子量（ M_w ）を測定したところ、数平均分子量（ M_n ）は 42,000、重量平均分子量（ M_w ）は 180,000、分子量分布（ M_w/M_n ）は 4.29 であった。また、当該樹脂について、23℃における飽和吸水率を測定したところ 0.3% であった。また、S P 値を測定したところ、19 ($\text{MPa}^{1/2}$) であった。また、当該樹脂について、30℃のクロロホルム中で固有粘度（ $[\eta]_{\text{inh}}$ ）を測定したところ 0.67 dl/g であった。また、ゲル含有量は 0.4% であった。

<合成例 2>

特定単量体として 8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン 225 部とビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン 25 部とを使用し 1-ヘキセン（分子量調節剤）の添加量を 43 部としたこと以外は、合成例 1 と同様にして水素添加重合体を得た。得られた水素添加重合体〔以下樹脂 B という。〕の水素添加率は 99.9% であった。

<合成例 3>

特定単量体として 8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン 215 部と、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン 35 部とを使用し 1-ヘキセン（分子量調節剤）の添加量を 18 部としたこと以外は、合成例 1 と同様にして水素添加重合体を得た。得られた水素添加重合体〔以下樹脂 C という。〕の水素添加率は 99.9% であった。

<フィルム製造例 1>

合成例 1 で得られた樹脂 A をトルエンに 30% 濃度（室温での溶液粘度は 30,000 mPa・S）になるように溶解し、井上金属工業製 INVEX ラボコーターを用い、アクリル酸系で親水化（易
5 接着）の表面処理した厚さ 100 μm の PET フィルム〔東レ株式会社製、ルミラー U94〕に、乾燥後のフィルム厚みが 100 μm になるように塗布し、これを 50℃ で一次乾燥の後、90℃ で二次乾燥を行った。

PET フィルムより剥がした樹脂フィルム A を得た。得られたフ
10 イルムの残留溶媒量は、0.5% であった。

このフィルムを次の方法により光弾性係数 (C_P) および応力光学係数 (C_R) を求めた。具体的には、光弾性係数 (C_P) は短冊状のフィルムサンプルに室温 (25℃) で数種類の一定荷重を加え、発生する位相差とそのときサンプルが受けた応力と
15 から計算した。応力光学係数 (C_R) については、フィルム状サンプルを用いて T_g 以上に数種類の一定荷重をかけて数パーセント伸びた状態でゆっくりと冷やして室温まで戻した後に発生した位相差を測定してかけた応力とから計算した。結果は、それぞれ $C_P = 4$ ($\times 10^{-12} \text{pa}^{-1}$) , $C_R = 1,750$ ($\times 10^{-12} \text{pa}^{-1}$)
20 であった。

この樹脂フィルム A をテンター内で、 $T_g + 5^\circ\text{C}$ である 170℃ に加熱し、延伸速度 400%/分、延伸倍率を 3.0 倍として延伸した後、110℃ の雰囲気下で約 1 分間この状態を保持しながら冷却し、室温へとさらに冷却して取り出したところ、
25 波長 720 nm で 720 nm の位相差を持つ位相差フィルム A-1 を得ることができた。

また、上記の延伸方法において延伸倍率を2.5倍とし、波長720nmで540nmの位相差を持つ位相差フィルムA-2を得ることができた。

また、上記の延伸方法において延伸倍率を1.4倍とし、波長720nmで180nmの位相差を持つ位相差フィルムA-3を得ることができた。

また、上記の延伸方法において延伸倍率を1.8倍とし、波長720nmで360nmの位相差を持つ位相差フィルムA-4を得ることができた。

ここで、位相差フィルムA-1、A-2、A-3ならびにA-4の波長550nmにおける位相差と波長800nmにおける位相差の比は、いずれも0.90~1.00の間であった。

樹脂フィルムAの特性値を表1に示した。

<フィルム製造例2>

合成例2で得られた樹脂Bを使用し、フィルム製造例1と同様にして樹脂フィルムBを得た。得られた樹脂フィルムBの残留溶媒量は、0.5%であり、光弾性係数(C_P)および応力光学係数(C_R)はそれぞれ $C_P = 6 (\times 10^{-12} \text{pa}^{-1})$ 、 $C_R = 2,000 (\times 10^{-12} \text{pa}^{-1})$ であった。また、樹脂フィルムBを用いて、延伸条件を延伸倍率2.0倍、加熱温度145℃としたこと以外は、フィルム製造例1と同様にして位相差フィルムB-1を得た。この位相差フィルムB-1の位相差は波長720nmで720nmであった。

また、延伸倍率を1.8倍にして、位相差が波長720nmで540nmである位相差フィルムB-2を得ることができた。

ここで、位相差フィルムB-1ならびにB-2の波長550

n mにおける位相差と波長 8 0 0 n mにおける位相差の比は、いずれも 0 . 9 0 ~ 1 . 0 0 の間であった。

樹脂フィルム B の特性値を表 1 に示した。

<フィルム製造例 3>

5 合成例 3 で得られた樹脂 C を使用し、フィルム製造例 1 と同様にして樹脂フィルム C を得た。この得られた樹脂フィルム C の残留溶媒量は、0 . 5 % であり、光弾性係数 (C_p) および応力光学係数 (C_R) はそれぞれ $C_p = 9 (\times 10^{-12} \text{pa}^{-1})$, $C_R = 2, 3 5 0 (\times 10^{-12} \text{pa}^{-1})$ であった。

10 また、樹脂フィルム C を用いて、延伸条件を延伸倍率 1 . 7 倍、加熱温度 1 3 0 °C とした以外は、フィルム製造例 1 と同様にして位相差フィルム C - 1 を得た。この位相差フィルム C - 1 の位相差は波長 7 2 0 n m で 7 2 0 n m であった。

また、延伸倍率を 1 . 5 倍にして、位相差が波長 7 2 0 n m
15 で 5 4 0 n m である位相差フィルム C - 2 を得ることができた。

ここで、位相差フィルム C - 1 ならびに C - 2 の波長 5 5 0 n m における位相差と波長 8 0 0 n m における位相差の比は、いずれも 0 . 9 0 ~ 1 . 0 0 の間であった。

樹脂フィルム C の特性値を表 1 に示した。

表 1

	T _g (°C)	C _P , C _R ($\times 10^{-12} \text{pa}^{-1}$)	厚み (μm)	残溶 媒量 (%)	全光線 透過率 (%)	590nmにお ける位相差 (nm)
樹脂フィルムA	165	4 , 1,750	100	0.5	93	6.8
樹脂フィルムB	140	6 , 2,000	100	0.5	93	6.8
樹脂フィルムC	125	9 , 2,350	100	0.5	93	6.8
ホ°リカ-ホ°ネートフィルム	155	150, 4,700	100	0.4	90	25.5

＜実施例 1＞

上記位相差フィルムA-1およびA-2各1枚を、屈折率1.

- 5 52、厚さ0.2mmのガラス板（BK7光学ガラス）の両面に、各々の光軸（貼合角）が115度になるように、厚さ10 μm のアクリル系接着剤を用いて積層し、波長板A-1を得た。この波長板A-1に波長650nmのレーザー光からなる直線偏光ならびに波長785nmのレーザー光からなる直線偏光を、
- 10 波長板A-1に接着された位相差フィルムA-1の光軸に対して65度の傾き（偏光方位角）でそれぞれ垂直入射したところ、出射光はいずれも楕円率0.98以上であり、ほぼ完全な円偏光となった。

- なお、波長板A-1中の10 μm 以上の異物数を、光学偏光
- 15 顕微鏡（株式会社ニコン製、OPTIPHOT2-POL，対物レンズ：20倍 接眼レンズ：10倍）を用い、透過光により観察した結果、10個/ mm^2 以下であることを確認した。

＜実施例 2＞

- 上記位相差フィルムA-1およびA-3を用い、貼合角を5
- 20 2度とした以外は実施例1と同様にして波長板A-2を得た。この波長板A-2に、偏光方位角8度で波長650nmのレー

レーザー光からなる直線偏光ならびに波長 785 nm のレーザー光からなる直線偏光を入射させたところ、それぞれの出射光はいずれも楕円率 0.98 以上のほぼ完全な円偏光となった。

5 なお、実施例 1 と同様の方法で、波長板 A-2 中の 10 μm 以上の異物が 10 個/ mm^2 以下であることを確認した。

<実施例 3>

上記位相差フィルム B-1 および B-2 を用いた以外は、実施例 1 と同様にして波長板 B を得た。この波長板 B に実施例 1 と同様にして波長 650 nm のレーザー光からなる直線偏光ならびに波長 785 nm のレーザー光からなる直線偏光を入射させ
10 せたところ、それぞれの出射光はいずれも楕円率 0.98 以上のほぼ完全な円偏光となった。

なお、実施例 1 と同様の方法で、波長板 B 中の 10 μm 以上の異物が 10 個/ mm^2 以下であることを確認した。

15 <実施例 4>

上記位相差フィルム C-1 および C-2 を用いた以外は、実施例 1 と同様にして波長板 C を得た。この波長板 C に実施例 1 と同様にして波長 650 nm のレーザー光からなる直線偏光ならびに波長 785 nm のレーザー光からなる直線偏光を入射させ
20 せたところ、それぞれの出射光はいずれも楕円率 0.98 以上のほぼ完全な円偏光となった。

なお、実施例 1 と同様の方法で、波長板 C 中の 10 μm 以上の異物が 10 個/ mm^2 以下であることを確認した。

<実施例 5>

25 波長板 A-1、A-2、B、C を、温度 90℃、湿度 90% RH の環境下に 3,000 時間放置し、その後出射光の変化を

調べた。結果は、3,000時間後でも初期特性に対して変化率はいずれも1%以内であり、良好な安定性を示すことが分かった。特に、波長板A-1については変化率は0.5%以内であり、特性の安定性が極めて優れていることが分かった。

5 <比較例1>

上記位相差フィルムA-1、B-1、C-1のそれぞれに上記レーザー光を入射させたところ、いずれの出射光も楕円率が0.5以下であり、円偏光にはほど遠いものであった。

<比較例2>

- 10 出光石油化学株式会社製ポリカーボネートA2700を原料とし、溶媒を塩化メチレンとした以外は、フィルム製造例1と同様にして、ポリカーボネートフィルムを得た。このフィルムの特性を表1に示した。さらに、このフィルムをテンター内で、
T_g+5℃である160℃に加熱し、延伸速度400%/分で
15 1.4倍に延伸した後、110℃の雰囲気下で約1分間この状態を保持しながら冷却し、室温へとさらに冷却して取り出したところ、波長720nmで720nmの位相差を持つポリカーボネート製位相差フィルムD-1を得ることができた。また、延伸倍率を1.3倍にして同様に540nmの位相差フィルム
20 D-2を得た。

ここで、位相差フィルムD-1ならびにD-2の波長550nmにおける位相差と波長800nmにおける位相差の比は、いずれも0.89であった。

- 位相差フィルムD-1およびD-2を使用した以外は、実施
25 例1と同様にして波長板D-1を得た。

この波長板D-1を使用して実施例1と同様にして両レーザ

一を透過させたところ、出射光の楕円率はそれぞれ0.94であり、理想の円偏光（楕円率＝1）から若干ずれていた。さらに実施例5と同様にして耐久性を評価したところ、初期特性に対して最大20%変化してしまい耐久性に問題があることが分かった。

<実施例6>

上記位相差フィルムA-1およびA-4を用い、貼合角を58度にした以外は、実施例1と同様にして波長板A-3を得た。この波長板A-3に波長650nmのレーザー光からなる直線偏光ならびに波長785nmのレーザー光からなる直線偏光を偏光方位角14度でそれぞれ垂直入射させたところ、出射光はいずれも楕円率0.05以下のほぼ完全な直線偏光となり、また出射偏光角度も89～91度と良好に変換することができた。

なお、実施例1と同様の方法で、波長板A-3中の10μm以上の異物が10個/mm²以下であることを確認した。

<実施例7>

波長板A-3を、実施例5と同様に、温度90℃、湿度90%RHの環境下に3,000時間放置し、その後出射光の変化を調べた。結果は、3,000時間後でも初期特性に対して変化率はいずれも0.5%以内であり、特性の安定性が優れていることが分かった。

<比較例3>

比較例2において、延伸倍率を1.2倍にした他は同様にして延伸し、波長720nmで360nmの位相差を持つポリカーボネート製位相差フィルムD-3を得ることができた。

ここで、位相差フィルムD-3の波長550nmにおける位

相差と波長 800 nm における位相差の比は、0.89 であった。

そして、位相差フィルム D-1 および D-3 を使用した以外は、実施例 6 と同様にして波長板 D-2 を得た。

- 5 この波長板 D-2 を使用して実施例 6 と同様にして両レーザーを透過させたところ、出射光の楕円率は最小でも 0.15 であり直線偏光から大きくずれていた。また、出射偏光角度は 82 度となり理想値である 90 度から大きくずれていた。さらに実施例 7 と同様にして耐久性を評価したところ、初期特性に対して最大 16 % 変化してしまい耐久性に問題があることが分かった。
- 10

産業上の利用可能性

- 本発明の波長板は、特定の位相差を与える位相差フィルムを複数枚組み合わせることにより得られる、波長の異なる単色光に対して同一の偏光特性を有する波長板である。さらに、環状オレフィン系樹脂を含む材料からなる位相差フィルムを当該位相差フィルムとして使用することにより、優れた耐久性を有する波長板を得ることができる。本発明の波長板を使用した光学
- 15 情報記録・再生装置は、前述音声、画像などの情報の記録に関して、再生専用記録媒体、追記型記録媒体、および書き換え可能型記録媒体のいずれにも適用でき、CD-ROM、CD-R、書き換え可能 DVD などの記録装置およびそれらを用いた OA 機器、CD などの音響再生装置、DVD などの画像再生装置およびそれらを用いた AV 機器、ゲーム機などに用いることができる。
- 20 25

請求の範囲

1. 波長の異なる単色光に対して同一の偏光特性を有する波長板であって、下記式（１）により定義された波長 λ （nm）の光に対して $(1 + X)\lambda$ の位相差を与える位相差フィルム（A）を必須とし、これに $(1/4 + Y/2)\lambda$ の位相差を与える位相差フィルム（B）もしくは $(1/2 + Z)\lambda$ の位相差を与える位相差フィルム（C）をそれらの光軸が位相差フィルム（A）の光軸と交差するように積層してなる〔ここで、X、YおよびZはそれぞれ独立に0または1以上の整数である〕ことを特徴とする波長板。

$$[(\lambda_s + \lambda_L) / 2] - 200 \leq \lambda \leq [(\lambda_s + \lambda_L) / 2] + 200 \quad \dots\dots \text{式 (1)}$$

λ_s ：最も短波長側の単色光の波長（nm）

15 λ_L ：最も長波長側の単色光の波長（nm）

2. 位相差フィルムが透明支持体に接着されている請求の範囲第1項に記載の波長板。

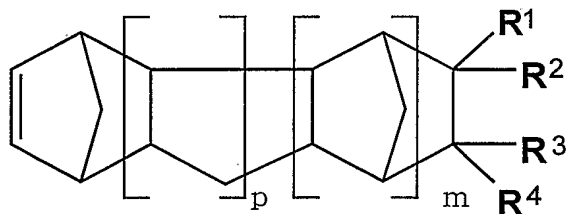
3. 位相差フィルムが環状オレフィン系樹脂を含む材料からなる請求の範囲第1項または第2項に記載の波長板。

20 4. 波長550nmの光における位相差（Re550）と、波長800nmにおける位相差（Re800）の比（Re800/Re550）が0.90～1.05である位相差フィルムを使用する請求の範囲第1項～第3項いずれかに記載の波長板。

5. 環状オレフィン系樹脂が、①下記一般式（1）で表される特定単量体の開環重合体、②下記一般式（1）で表される特定単量体と共重合性単量体との開環共重合体、③上記①または

②の開環（共）重合体の水素添加（共）重合体、④上記①または②の開環（共）重合体をフリーデルクラフト反応により環化したのち、水素添加した（共）重合体、⑤下記一般式（１）で表される特定単量体と不飽和二重結合含有化合物との飽和共重合体、ならびに⑥下記一般式（１）で表される特定単量体、ビニル系環状炭化水素系単量体およびシクロペンタジエン系単量体から選ばれる１種以上の単量体の付加型（共）重合体およびその水素添加（共）重合体、の群から選ばれた少なくとも１種である請求の範囲第１～第４項いずれかに記載の波長板。

10 一般式（１）



〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 30 の炭化水素基、またはその他の 1 価の有機基であり、それぞれ同一または異なってもよい。 R^1 と R^2 または R^3 と R^4 は、一体化して 2 価の炭化水素基を形成しても良く、
 15 R^1 または R^2 と R^3 または R^4 とは互いに結合して、単環または多環構造を形成してもよい。 m は 0 または正の整数であり、 p は 0 または正の整数である。〕

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15464

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G02B5/30, C08F8/04, C08J5/18, B32B7/02, C08L45:00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G02B5/30, C08F8/04, C08J5/18, B32B7/02, C08L45:00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/088783 A1 (JSR CORP.), 07 November, 2002 (07.11.02), Full text & JP 2003-14901 A	1-5
A	JP 2000-314885 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 14 November, 2000 (14.11.00), Full text (Family: none)	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 March, 2004 (05.03.04)

Date of mailing of the international search report
23 March, 2004 (23.03.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G02B5/30, C08F8/04, C08J5/18, B32B7/02, C08L45:00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G02B5/30, C08F8/04, C08J5/18, B32B7/02, C08L45:00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 02/088783 A1 (JSR CORPORATION) 2002. 11. 07, 全文 & JP 2003-14901 A	1-5
A	JP 2000-314885 A (住友化学工業株式会社) 2000. 11. 14, 全文 (ファミリーなし)	1-5

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 03. 2004

国際調査報告の発送日

23. 3. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山村 浩

2V

9219

電話番号 03-3581-1101 内線 3207